

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° d publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 755 854**

②① N° d'enregistrement national : **97 03281**

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 9/107, A 61 K 7/06

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 18.03.97.

③⑦ Priorité : 15.11.96 FR 9613978.

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 22.05.98 Bulletin 98/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —  
FR.

⑦② Inventeur(s) : RESTLE SERGE et CAUWET MARTIN  
DANIELE.

⑦③ Titulaire(s) : .

⑦④ Mandataire : L'OREAL.

⑤④ NANOEMULSION A BASE DE LIPIDES AMPHIPHILES NON-IONIQUES ET CATIONIQUES ET UTILISATIONS.

⑤⑦ La présente demande concerne une émulsion huile-  
dans-eau dont les globules d'huile ont une taille moyenne  
inférieure à 150 nm, comprenant une phase lipidique am-  
phiphile contenant au moins un lipide amphiphile non-  
ionique liquide à température ambiante inférieure à 45°C et  
au moins un lipide amphiphile cationique ainsi qu'à ses uti-  
lisations en cosmétique ou en dermatopharmacie.

FR 2 755 854 - A1



## NANOEMULSION A BASE DE LIPIDES AMPHIPHILES NON-IONIQUES ET CATIONIQUES ET UTILISATIONS

5 La présente invention a trait à une émulsion huile-dans-eau dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm et comprenant une phase lipidique amphiphile à base de lipides amphiphiles non-ioniques liquides à une température ambiante inférieure à 45°C et de lipides amphiphiles cationiques ainsi qu'à leur utilisation en application topique notamment en cosmétique et en der-  
10 mopharmacie.

Les émulsions huile-dans-eau sont bien connues dans le domaine de la cosmétique et de la dermopharmacie notamment pour la préparation de produits cosmétiques tels que des lotions, des toniques, des sérums, des eaux de toilette.

15 Cependant, la présence de concentrations importantes d'huiles végétales, animales ou minérales dans des compositions rend leur formulation difficiles. En effet, les compositions sont généralement instables au stockage et les propriétés cosmétiques sont insuffisantes. En particulier, l'application de telles compositions sur les cheveux entraîne un toucher gras, une difficulté de rinçage. De plus, les  
20 cheveux séchés sont sans volume et ont un toucher chargé.

On connaît dans l'état de la technique des nanoémulsions comprenant une phase lipidique amphiphile constituée de phospholipides, d'un lipide cationique, d'eau et  
25 d'un filtre solaire hydrophobe.

Elles sont obtenues par un procédé d'homogénéisation à haute pression. Ces émulsions présentent l'inconvénient d'être instables au stockage aux températures traditionnelles de conservation à savoir entre 0 et 45°C. Elles conduisent à des compositions jaunes et produisent des odeurs de rance qui se développent  
30 après quelques jours de conservation. De plus, ces émulsions n'apportent pas de bonnes propriétés cosmétiques. Elles sont décrites dans la revue « DCI » d'avril 1996, pages 46-48.

La demanderesse a découvert, de façon inattendue, de nouvelles émulsions dont  
35 les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm, stables au stockage entre 0 et 45°C après au moins un mois. Les nanoémulsions conformes à l'invention sont préparées à des températures entre 20 et 45°C et sont compatibles avec des actifs thermosensibles. Elles peuvent contenir des quantités importantes d'huile. Elles peuvent notamment contenir des quantités importantes de  
40 parfum et améliorer leur rémanence. Elles favorisent également la pénétration des actifs dans les couches superficielles de la peau et le dépôt d'actif sur les fibres kératiniques telles que les cheveux. Les cheveux traités avec ces nanoémulsions

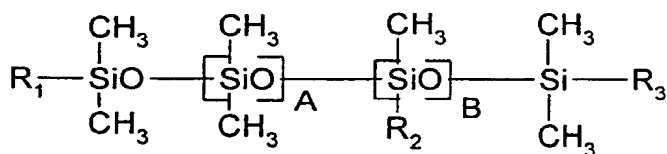
sont brillants sans avoir un toucher ou un aspect gras, ils se démêlent facilement, sont plus doux et plus nerveux.

La présente invention a pour objet des émulsions huile-dans-eau ayant des globules d'huile dont la taille moyenne est inférieure à 150 nm, caractérisée par le fait qu'elle comprennent une phase lipidique amphiphile comprenant au moins un lipide amphiphile non-ionique liquide à une température ambiante inférieure à 45°C et un lipide amphiphile cationique et que le rapport pondéral de la quantité d'huile sur la quantité de phase lipidique amphiphile est compris entre 2 et 10 et de préférence entre 3 et 6.

Les lipides amphiphiles non-ioniques de l'invention sont préférentiellement choisis parmi les tensioactifs siliconés et les esters d'au moins un polyol choisi dans le groupe formé par le polyéthylèneglycol comportant de 1 à 60 unités d'oxyde d'éthylène, le sorbitane, le glycérol comportant de 2 à 30 unités d'oxyde d'éthylène, les polyglycérols comportant de 2 à 15 unités de glycérol et d'au moins un acide gras comportant au moins une chaîne alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, saturée ou non saturée, linéaire ou ramifiée. On peut également utiliser les mélanges des composés ci-dessus.

Les tensioactifs siliconés utilisables selon l'invention sont des composés siliconés comportant au moins une chaîne oxyéthylénée -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- et/ou oxypropylénée -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-. Comme tensioactifs siliconés pouvant être utilisés selon la présente invention, on peut citer ceux décrits dans les documents US-A-5364633 et US-A-5411744.

De préférence, le tensioactif siliconé utilisé selon la présente invention est un composé de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, indépendamment les uns des autres, représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> - (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub> - (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> - OR<sub>4</sub>, au moins un radical R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> ou R<sub>3</sub> n'étant pas un radical alkyle ; R<sub>4</sub> étant un hydrogène, un radical alkyle ou un radical acyle ;
- A est un nombre entier allant de 0 à 200 ;
- B est un nombre entier allant de 0 à 50 ; à la condition que A et B ne soient pas égaux à zéro en même temps ;
- x est un nombre entier allant de 1 à 6 ;

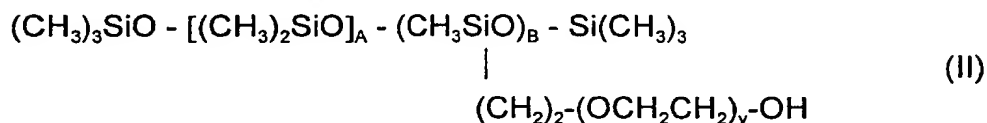
y est un nombre entier allant de 1 à 30 ;

z est un nombre entier allant de 0 à 5.

- 5 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, dans le composé de formule (I), le radical alkyle est un radical méthyle, x est un nombre entier allant de 2 à 6 et y est un nombre entier allant de 4 à 30.

On peut citer, à titre d'exemple de tensioactifs siliconés de formule (I), les composés de formule (II) :

10



- 15 dans laquelle A est un nombre entier allant de 20 à 105, B est un nombre entier allant de 2 à 10 et y est un nombre entier allant de 10 à 20.

On peut également citer à titre d'exemple de tensioactifs siliconés de formule (I), les composés de formule (III) :



- dans laquelle A' et y sont des nombres entiers allant de 10 à 20.

- 25 On peut utiliser comme composés de l'invention ceux commercialisés par la société Dow Corning sous les dénominations DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 et Q4-3667. Les composés DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 sont des composés de formule (II) où respectivement A est 22, B est 2 et y est 12 ; A est 103, B est 10 et y est 12 ; A est 27, B est 3 et y est 12.

- 30 Le composé Q4-3667 est un composé de formule (III) où A est 15 et y est 13.

Parmi les lipides amphiphiles non ioniques, on peut plus particulièrement citer, à titre d'exemple :

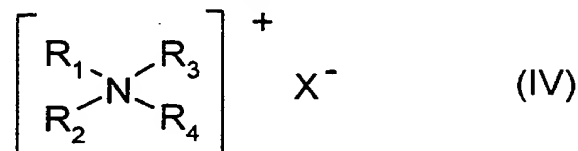
- 35 - l'isostéarate de polyéthylèneglycol de poids moléculaire 400,  
- l'isostéarate de diglycéryle,  
- le laurate de polyglycérol comportant 10 unités de glycérol ,  
- l'oléate de sorbitane,  
- l'isostéarate de sorbitane,  
- le cocoate d' $\alpha$ -butylglucoside ou le caprate d' $\alpha$ -butylglucoside.

40

Les lipides amphiphiles cationiques, utilisés dans les nanoémulsions de l'invention, sont choisis, de préférence, dans le groupe formé par les sels d'ammonium quaternaire, les amines grasses et leurs sels.

Les sels d'ammonium quaternaires sont par exemple :

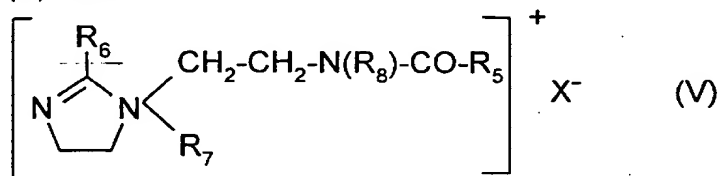
- ceux qui présentent la formule générale (IV) suivante :



5 dans laquelle les radicaux  $R_1$  à  $R_4$ , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par  
10 exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, polyoxyalkylène( $C_2$ - $C_6$ ), alkylamide, alkyl( $C_{12}$ - $C_{22}$ )amido alkyle( $C_2$ - $C_6$ ), alky( $C_{12}$ - $C_{22}$ )acétate, hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 30 atomes de carbone; X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl( $C_2$ - $C_6$ )sulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates,

15

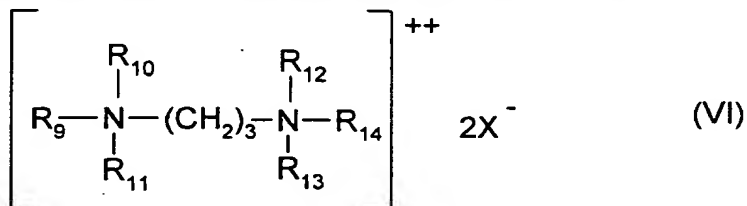
- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de formule (V) suivante :



20 dans laquelle  $R_5$  représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif,  $R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone,  $R_7$  représente un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,  $R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates,  
25 alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence,  $R_5$  et  $R_6$  désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif,  $R_7$  désigne méthyle,  $R_8$  désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination «REWOQUAT W 75» par la société REWO,

30

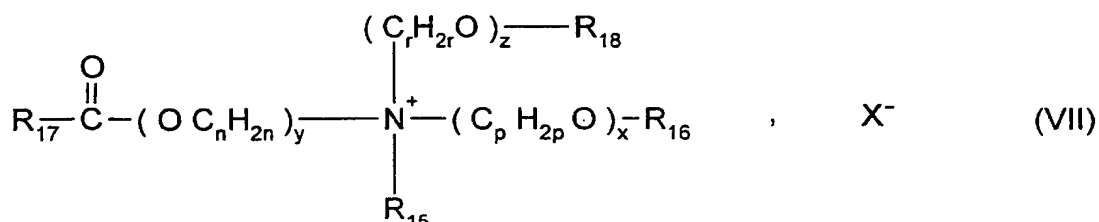
- les sels de diammonium quaternaire de formule (VI) :



- dans laquelle  $R_9$  désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ , et  $R_{14}$ , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrate et méthylsulfates. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propane-sulfate diammonium.

- les sel d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester

- 10 Les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables selon l'invention sont par exemple ceux de formule (VII) suivante :



- 15 dans laquelle :

-  $R_{15}$  est choisi parmi les radicaux alkyles en  $C_1$ - $C_6$  et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en  $C_1$ - $C_6$  ;

-  $R_{16}$  est choisi parmi :

20 - le radical  $\text{R}_{19}-\text{C}(=\text{O})-$

- les radicaux  $R_{20}$  hydrocarbonés en  $C_1$ - $C_{22}$  linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

-  $R_{18}$  est choisi parmi :

25 - le radical  $\text{R}_{21}-\text{C}(=\text{O})-$

- les radicaux  $R_{22}$  hydrocarbonés en  $C_1$ - $C_6$  linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

30 -  $R_{17}$ ,  $R_{19}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en  $C_7$ - $C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;

- n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;

- y est un entier valant de 1 à 10 ;

- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;

-  $\text{X}^-$  est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

35

sous réserve que la somme  $x + y + z$  vaut de 1 à 15, que lorsque  $x$  vaut 0 alors  $R_{16}$  désigne  $R_{20}$  et que lorsque  $z$  vaut 0 alors  $R_{18}$  désigne  $R_{22}$ .

5 Les radicaux alkyles  $R_{15}$  peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

De préférence  $R_{15}$  désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

10 Avantageusement, la somme  $x + y + z$  vaut de 1 à 10.

Lorsque  $R_{16}$  est un radical  $R_{20}$  hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

15 Lorsque  $R_{18}$  est un radical  $R_{22}$  hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

20 Avantageusement,  $R_{17}$ ,  $R_{19}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en  $C_{11}$ - $C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en  $C_{11}$ - $C_{21}$ , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

De préférence,  $x$  et  $z$ , identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement,  $y$  est égal à 1.

25 De préférence,  $n$ ,  $p$  et  $r$ , identiques ou différents, valent 2 ou 3 et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

30 L'anion est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

35 L'anion  $X^-$  est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (VII) dans laquelle :

- $R_{15}$  désigne un radical méthyle ou éthyle,
- $x$  et  $y$  sont égaux à 1 ;
- 40 -  $z$  est égal à 0 ou 1 ;
- $n$ ,  $p$  et  $r$  sont égaux à 2 ;
- $R_{16}$  est choisi parmi :

- le radical  $R_{19}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$
- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>
- l'atome d'hydrogène ;
- R<sub>18</sub> est choisi parmi :
  - le radical  $R_{21}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$
  - l'atome d'hydrogène ;

R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényle en C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple les composés de formule (VII) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl diméthyl ammonium, de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl hydroxyéthyl diméthyl ammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus par exemple par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées et d'acides gras ou de mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent alkylant tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le paratoluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWO-WITCO.

La composition selon l'invention contient de préférence un mélange de sels de mono, di et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.



Comme mélange de sels d'ammonium, on peut utiliser par exemple le mélange contenant 15 à 30 % en poids de méthylsulfate d'acyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, 45 à 60% de méthylsulfate de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium et 15 à 30% de méthylsulfate de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, les radicaux acyles ayant de 14 à 18 atomes de carbone et provenant d'huile de palme éventuellement partiellement hydrogénée.

On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (IV) on préfère, d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme par exemple les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium, dans lesquels le radical alkyl comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium de cétyltriméthylammonium, de benzyl diméthyl stéaryl ammonium ou encore, d'autre part, le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl (myristyl acetate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CERAPHYL 70» par la société VAN DYK.

Selon l'invention, le chlorure de béhényltriméthylammonium est le sel d'ammonium quaternaire le plus particulièrement préféré.

Les lipides cationiques amphiphiles sont présents dans les nanoémulsions de l'invention, de préférence, dans des concentrations allant de 1 à 60% en poids et plus particulièrement de 10 à 50 % en poids par rapport au poids total de la phase lipidique amphiphile.

Les lipides cationiques amphiphiles sont présents dans les nanoémulsions de l'invention, de préférence, dans des concentrations allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la nanoémulsion.

Les nanoémulsions conformes à l'invention comportent une quantité d'huile allant de préférence, de 5 à 40% en poids par rapport au poids total de l'émulsion et plus particulièrement de 8 à 30% en poids.

Les huiles pouvant être utilisées dans les émulsions de l'invention sont choisies préférentiellement dans le groupe formé par :

- les huiles animales ou végétales formées par des esters d'acide gras et de polyols, en particulier les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, d'avocat, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, les huiles de poisson, le tricaprocaprylate de glycérol, ou les huiles végétales ou animales de formule  $R_9COOR_{10}$  dans laquelle  $R_9$

représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et  $R_{10}$  représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée contenant de 3 à 30 atomes de carbone en particulier alkyle ou alkényle, par exemple, l'huile de Purcellin ou la cire liquide de jojoba ;

- 5 - des huiles essentielles naturelles ou synthétiques telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétivier, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géranjol, de cade et de bergamote ;
- des hydrocarbures, tels que l'hexadécane et l'huile de paraffine ;
- 10 - des carbures halogénés, notamment des fluorocarbures tels que des fluoramines par exemple la perfluorotributylamine, des hydrocarbures fluorés, par exemple le perfluorodécahydronaphtalène, des fluoroesters et des fluoroethers ;
- des esters d'acide minéral et d'un alcool ;
- des éthers et des polyéthers ;
- 15 - des silicones en mélange avec au moins l'une des huiles définies ci-dessus, par exemple le décaméthylcyclopentasiloxane ou le dodécaméthylcyclohexasiloxane.

Les émulsions conformes à la présente invention peuvent contenir des additifs pour améliorer, si nécessaire, la transparence de la formulation.

20

Ces additifs sont choisis de préférence dans le groupe formé par :

- les alcools inférieurs en  $C_1$ - $C_8$  tels que l'éthanol ;
- les glycols tels que la glycérine, le propylèneglycol, le 1,3- butylèneglycol, le di-propylèneglycol, les polyéthylèneglycols comportant de 4 à 16 unités d'oxyde
- 25 d'éthylène et de préférence de 8 à 12.

Les additifs tels que ceux cités ci-dessus sont présents dans les émulsions de l'invention dans des concentrations allant , de préférence, de 1 à 30% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

30

En outre, l'utilisation des alcools tels que définis ci-dessus, à des concentrations supérieures ou égales à 5% en poids et de préférence supérieure à 15%, permet d'obtenir des émulsions sans conservateur.

- 35 Les émulsions de l'invention peuvent contenir des actifs hydrosolubles ou liposolubles, ayant une activité cosmétique ou dermatopharmaceutique. Les actifs liposolubles sont dans les globules huileux de l'émulsion, tandis que les actifs hydrosolubles sont dans la phase aqueuse de l'émulsion. On peut citer, à titre d'exemples d'actif, les vitamines telles que la vitamine E et ses dérivés, les
- 40 provitamines telles que le panthénol, les humectants, les filtres solaires siliconés ou non, des agents tensioactifs, des agents conservateurs, des séquestrants, des adoucissants, des parfums, des colorants, des agents modificateurs de viscosité, des agents modificateurs de mousse, des stabilisateurs de mousse, des agents

nacrants, des pigments, des agents hydratants, des agents antipelliculaires, des agents antiséborrhéiques, des protéines, des silicones, des céramides, des pseudocéramides, des acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C<sub>16</sub>-C<sub>40</sub> tels que l'acide méthyl-18 eicosanoïque, des épaississants, des plastifiants, des hydroxyacides, des électrolytes, des polymères en particulier cationiques et des parfums.

Parmi les épaississants utilisables, on peut citer les dérivés de cellulose tels que l'hydroxyméthylpropylcellulose, les alcools gras tels que les alcools stéarylique, cétylique, béhénique, les dérivés d'algues tels que le satiamum, des gommes naturelles telles que l'adragante et des polymères synthétiques tels que les mélanges d'acides polycarboxyvinyliques commercialisés sous la dénomination CARBOPOL par la société GOODRICH et le mélange de copolymères acrylate de Na/acrylamide commercialisé sous la dénomination HOSTACERIN PN 73 par la société HOECHST.

Les globules d'huile des émulsions de l'invention, ont de préférence une taille moyenne allant de 30 à 150 nm, plus préférentiellement de 40 à 100 nm et encore plus particulièrement de 50 à 80 nm.

Les nanoémulsions de l'invention peuvent être obtenues par un procédé, caractérisé par le fait qu'on mélange la phase aqueuse et la phase huileuse, sous agitation vive, à une température ambiante inférieure à 45°C puis qu'on effectue une homogénéisation haute pression à une pression supérieure à 10<sup>8</sup> Pa et de préférence allant de 12.10<sup>7</sup> à 18.10<sup>7</sup> Pa. Un tel procédé permet de réaliser, à température ambiante, des nanoémulsions compatibles avec des composés actifs thermosensibles, et pouvant contenir des quantités importantes d'huiles et notamment des parfums qui renferment des corps gras, sans les dénaturer.

Un autre objet de l'invention consiste en une composition à usage topique telle qu'une composition cosmétique ou dermopharmaceutique, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une émulsion telle que définie précédemment ou qu'elle comprend une telle émulsion. L'invention concerne plus particulièrement les compositions capillaires.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées pour le lavage, le nettoyage et le démaquillage des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les cils, les sourcils, les ongles, les muqueuses.

Les compositions de l'invention peuvent plus particulièrement se présenter sous forme de shampooing, d'après-shampooing à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une per-

manente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

5 Les compositions peuvent être également des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage telles que par exemple des gels, ou des mousses. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement  
10 sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent  
15 propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote ou l'air comprimé.

20 Un autre objet de l'invention est l'utilisation des émulsions telles que définies ci-dessus comme base de produits de soin et/ou de maquillage et/ou démaquillage pour la peau et/ou le visage et/ou le cuir chevelu et/ou les cheveux et/ou les ongles et/ou les cils et/ou les sourcils et/ou les muqueuses (par exemple les lèvres), tels que des lotions, des sérums, des laits, des crèmes, des eaux de  
25 toilette.

Enfin, l'invention porte également sur un procédé non-thérapeutique de soin de la peau, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles, des muqueuses ou du cuir chevelu, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau, les cheveux, les cils,  
30 les sourcils, les ongles, les muqueuses ou sur le cuir chevelu une émulsion telle que définie ci-dessus.

Les exemples qui suivent, permettront de mieux comprendre l'invention, sans toutefois présenter un caractère limitatif.

35

### **EXEMPLES**

Pour les exemples 1 et 4, le mode opératoire suivant est mis en oeuvre :  
40 - dans une première phase A, on homogénéise les lipides amphiphiles non ioniques et cationiques avec l'huile et les actifs et adjuvants lipophiles à une température d'environ 45°C ;

- dans une seconde phase B, on dissout les actifs et adjuvants hydrophiles à une température de 20 à 30°C ;
- puis, on mélange les phases A et B à l'aide d'un homogénéisateur à turbine puis on homogénéise à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression du type Soavi-Niro à une pression de 1500 bars, en 7 passages en maintenant la température du produit en dessous d'environ 35°C.

### **EXEMPLE 1 : Nanoémulsion d'huile d'avocat**

#### **Première phase :**

	- Isostéarate de PEG-400, vendu par la société UNICHEMA	4,5	%
	- Chlorure de béhényltriméthylammonium (lipide amphiphile cationique)	0,5	%
15	- Huile d'avocat	20	%
	- Ethanol absolu non dénaturé	15	%

#### **Deuxième phase :**

20	- Eau déminéralisée	54,7	%
	- Glycérine	5	%

On obtient une émulsion dont la taille des globules d'huile est d'environ 63 nm.

### **EXEMPLE 2 : Soin capillaire non rincé**

	- Mélange de polyacrylamide, d'isoparaffine en C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> et de laureth-7 vendu sous la dénomination SEPIGEL 305 par la société SEPPIC	0,9 g
30	- Nanoémulsion de l'exemple 1	15 g
	- Conservateur, parfum	qs
	- HCl	qs
	- Eau	qsp
		pH 6
35		100 g

Les cheveux traités avec cette composition sont faciles à démêler et ont un toucher naturel et non gras.

### **EXEMPLE 3 : Après-shampooing rincé**

	- Alcool cétylstéarylique	4 g
	- Mélange de myristate/palmitate/stéarate de myristyle	

	cétyle et stéaryle vendu sous la dénomination Blanc de baleine synthétique par la société LASERSON	1 g
	- Nanoémulsion de l'exemple 1	10 g
	- Chlorure de bécényltriméthylammonium	3 g
5	- Conservateur, parfum	qs
	- Eau	qsp 100 g

Les cheveux traités avec cette composition sont faciles à démêler, doux et brillants.

10

#### **EXEMPLE 4 : Nanoémulsion d'huile d'avocat**

##### **Première phase :**

15

	- Isostéarate de PEG-400, vendu par la société UNICHEMA	4,5	%
	- Méthosulfate de distéaryl éthyl hydroxyéthyl ammonium (lipide amphiphile cationique)	0,5	%
	- Huile d'avocat	20	%
20	- Ethanol absolu non dénaturé	15	%

##### **Deuxième phase :**

	- Eau déminéralisée	54,7	%
25	- Glycérine	5	%

On obtient une émulsion particulièrement fluide dont la taille des globules est de l'ordre de 50nm.

30

#### **EXEMPLE 5 : Shampoing**

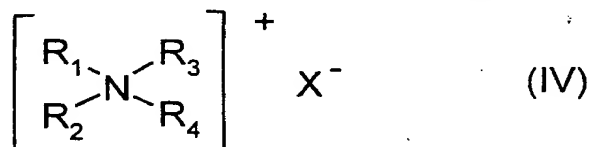
	- Lauryléthersulfate de sodium (C12/C14 à 70/30) à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène en solution aqueuse à 28% de MA	17 gMA
	- Cocoylbétaïne (DEHYTON AB 30)	2,5 gMA
	- Nanoémulsion de l'exemple 4	7,5 g
	- Monoisopropanolamide de coprah	3 g
	- Distéarate d'éthylèneglycol	3 g

- |                        |       |
|------------------------|-------|
| - Parfum, conservateur | qs    |
| - NaOH qs pH           | 7,1   |
| - Eau déminéralisée qs | 100 g |

Cette composition selon l'invention présente un excellent pouvoir moussant. Les cheveux traités avec cette composition sont faciles à démêler, doux et brillants.

## REVENDICATIONS

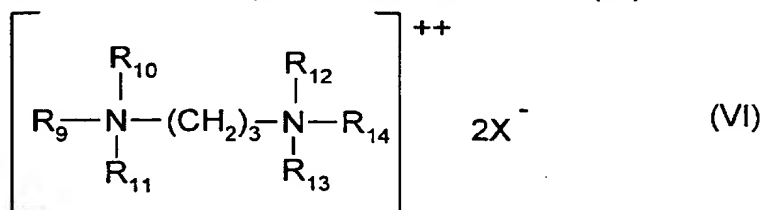
1. Emulsion huile-dans-eau dont les globules d'huile ont une taille moyenne inférieure à 150 nm, caractérisée par le fait que la phase lipidique amphiphile comprend au moins un lipide amphiphile non-ionique liquide à une température ambiante inférieure à 45°C et au moins un lipide amphiphile cationique et que le rapport pondéral de la quantité d'huile sur la quantité de phase lipidique amphiphile est compris entre 2 et 10 et de préférence entre 3 et 6.
2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le lipide amphiphile non-ionique est choisi parmi les tensioactifs siliconés et les esters d'au moins un polyol choisi dans le groupe formé par le polyéthylèneglycol comportant de 1 à 60 unités d'oxyde d'éthylène, le sorbitane, le glycérol comportant de 2 à 30 unités d'oxyde d'éthylène, les polyglycérols comportant de 2 à 15 unités de glycérol et d'au moins un acide gras comportant au moins une chaîne alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, saturée ou non saturée, linéaire ou ramifiée, et leurs mélanges.
3. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le lipide amphiphile cationique est choisi dans le groupe formé par les sels d'ammonium quaternaire et les amines grasses.
4. Emulsion selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les sels d'ammonium quaternaire sont choisis dans le groupe formé par :
  - les sels d'ammonium quaternaire de formule générale (IV) suivante :



dans laquelle les radicaux R<sub>1</sub> à R<sub>4</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)sulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates,

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium,

- les sels de diammonium quaternaire de formule (VI) :





dans laquelle  $R_g$  désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ , et  $R_{14}$  sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrate et méthylsulfates,

- les sel d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester.

5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le lipide amphiphile cationique est présent dans des concentrations allant de 1 à 60 % en poids par rapport au poids total de la phase lipidique amphiphile et de préférence de 10 à 50% en poids.

6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle comprend une proportion d'huile allant de 5 à 40% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que l'huile est choisie dans le groupe formé par :

- les huiles animales ou végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols ou bien les huiles végétales ou animales de formule  $R_g\text{COOR}_{10}$  dans laquelle  $R_g$  représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et  $R_{10}$  représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée contenant de 3 à 30 atomes de carbone ;
- les huiles essentielles naturelles ou synthétiques ;
- les hydrocarbures ;
- les carbures halogénés ;
- les esters d'acide minéral et d'alcool ;
- les éthers et polyéthers ;
- les silicones en mélange avec au moins l'une des huiles définies ci-dessus.

8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient un actif cosmétique ou dermatopharmaceutique, hydrosoluble ou liposoluble.

9. Composition à usage topique, caractérisée par le fait qu'elle est constituée d'une émulsion ou comprend une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Utilisation d'une émulsion telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 comme ou dans des produits de soin et/ou de lavage et/ou de maquillage et/ou démaquillage du corps et/ou du visage et/ou des muqueuses

et/ou du cuir chevelu et/ou des cheveux et/ou des ongles, et/ou des cils et/ou des sourcils.

- 5 11. Procédé de traitement non-thérapeutique de la peau, des cheveux, des muqueuses, des ongles, des cils, des sourcils et/ou du cuir chevelu, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau, les cheveux, les muqueuses, les ongles, les cils, les sourcils ou le cuir chevelu une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 10 12. Procédé de préparation d'une émulsion telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'on mélange la phase aqueuse et la phase huileuse, sous agitation vive, à une température ambiante inférieure à 45°C puis qu'on effectue une homogénéisation haute pression à une
- 15 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que la pression varie de  $12 \cdot 10^7$  à  $18 \cdot 10^7$  Pa.

**INSTITUT NATIONAL**  
**de la**  
**PROPRIETE INDUSTRIELLE**

# RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

**établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche**

FA 540268  
FR 9703281

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 433 131 A (L'ORÉAL) * le document en entier *	1-13
A	EP 0 433 132 A (L'ORÉAL) * le document en entier *	1-13
A	EP 0 334 777 A (GATTEFOSSE S.A.)	1-13
A	FR 2 730 932 A (L'ORÉAL SOCETE ANONYNME) * le document en entier *	1-13
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
1 Août 1997		Luyten, H
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons</p> <p>-----  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**